

DA  
3162  
2002  
(MG)

レーザーアブレーション法による可視発光  
Si ナノ微粒子の生成ダイナミクスと表面修飾  
—時間分解測定—

工学研究科  
筑波大学

2003 年 3 月

水田 泰治

寄贈  
水田泰治氏

03006648

## 論文要旨

現代の半導体産業の中心であるシリコン (Si) は間接遷移型半導体であり、発光効率は非常に低い。しかし、数 nm のオーダーにすることにより、ナノ構造 Si (Si ナノ微粒子) は可視発光する。Si ナノ微粒子は希ガス中でのレーザーアブレーションにより、気相中で生成することができる。レーザーアブレーションのパルス的な特長を利用することで、Si ナノ微粒子の表面修飾や不純物ドーピングが可能になると期待できる。これらを実現するためには、Si ナノ微粒子の生成過程を明らかにすることは非常に重要であるが、生成過程には未解明な部分がある。その原因として、数 nm の微粒子を検出する手法がないことがある。

本研究では、第一にナノ微粒子を検出する手法の開発を目的とし、時間分解フォトルミネッセンス(PL)法とレーザー分解法という二種類の手法を開発した。どちらの手法も気相中に存在する Si ナノ微粒子に、任意の時間遅延を付けた第二のパルスレーザー光を照射し、Si ナノ微粒子を検出する。時間分解 PL 法は、レーザー光照射によって Si ナノ微粒子を励起し、Si ナノ微粒子の PL を観測することで微粒子を検出する手法である。レーザー分解法は、高エネルギー密度でレーザー光を照射し、Si ナノ微粒子を Si 原子やイオンに分解することで得られる発光を観測し、Si ナノ微粒子を検出する手法である。この手法の特長は PL を示さない Si ナノ微粒子まで分解して検出することができることである。

第二に、上記の二種類の検出手法を用いて、Si ナノ微粒子の生成過程を調べた。Si ナノ微粒子を生成する際の希ガスの圧力を 2 Torr から 10 Torr まで増加した場合では、2.5 ms から 0.6 ms と Si ナノ微粒子の生成が早くなる。また、アブレーションレーザー光のエネルギー密度が約 3.5~10 J/cm<sup>2</sup> で Si ナノ微粒子を生成した場合、0.7~1.5 ms において Si ナノ微粒子は生成する。これから、雰囲気ガスの圧力とアブレーションレーザー光のエネルギー密度を制御することで、Si ナノ微粒子が生成する時間を制御することが明らかになった。さらに、Si ナノ微粒子が生成する時間は、生成条件に依らず、電子系のエネルギー散逸に要する時間 (~1 ms 前後) とほぼ一致することがわかった。また、Si ナノ微粒子の検出に用いるレーザー光の波長を変化させた結果、気相中にある Si ナノ微粒子の平均サイズが約 3 nm であると見積もることができた。

第三に、Si ナノ微粒子の生成を水素ガス或いは酸素ガスを含む雰囲気ガス中で行い、Si ナノ微粒子の表面修飾を試みた。希ガス中で生成した Si ナノ微粒子の PL スペクトルは 600~700 nm にピークがあり、Si<sub>2</sub> 分子の解離による振動構造が観測される。しかし、水素化 Si ナノ微粒子の PL スペクトルは、1) 550 nm 付近に新たなピークが出現し、2) 水素がない場合に観測された振動構造が消滅し、Si ナノ微粒子から Si<sub>2</sub> 分子の解離が抑制される。一方、1 mTorr 以上の酸素ガス中で生成した酸化 Si ナノ微粒子は、酸化により Si コアが消えるため、第二レーザー光が吸収されず PL を示さない。このように、レーザーアブレーションにより水素化または酸化 Si ナノ微粒子を生成できることが明らかになった。

# 目次

<b>第 1 章 序論</b>	<b>1</b>
1.1 シリコンナノ構造	2
1.1.1 量子サイズ効果	2
1.1.2 Si ナノ構造	3
1.2 光吸収スペクトル	6
1.3 発光スペクトル形状	9
1.3.1 原子・分子のスペクトル	9
1.3.2 Si ナノ微粒子のスペクトル	14
1.4 レーザーアブレーションによる Si ナノ微粒子の生成	16
1.4.1 レーザーアブレーション	16
1.4.2 Si ナノ微粒子の生成	17
1.4.3 Si ナノ微粒子の検出手法	18
1.5 表面修飾	25
1.6 目的	29
参考文献	30
<b>第 2 章 手法開発と検出手法</b>	<b>33</b>
2.1 はじめに	34
2.2 Si ナノ微粒子の検出手法の原理	34
2.3 実験	37
2.4 時間分解フォトルミネッセンス法	38
2.4.1 はじめに	38
2.4.2 Si ナノ微粒子の PL	38
2.4.3 分光測定	39
2.4.4 PL の起源	41
2.4.5 Si ナノ微粒子からの Si <sub>2</sub> 分子の解離	43
2.5 レーザー分解法	46
2.5.1 はじめに	46
2.5.2 Si ナノ微粒子の分解による発光	46
2.5.3 分光測定	48

2.5.4 Si ナノ微粒子の検出	52
2.6 まとめ	54
参考文献	56
<b>第3章 Si ナノ微粒子の生成過程</b>	<b>57</b>
3.1 はじめに	58
3.2 アブレーションの初期過程	58
3.3 時間分解フォトルミネッセンス測定	63
3.3.1 Si ナノ微粒子の PL	63
3.3.2 雰囲気ガス圧依存性	68
3.3.3 アブレーションレーザー光のエネルギー密度依存性	73
3.3.4 雰囲気ガス種依存性	76
3.3.5 第二レーザー光の波長依存性	78
3.4 レーザー分解測定	80
3.5 まとめ	82
参考文献	84
<b>第4章 Si ナノ微粒子の表面修飾</b>	<b>85</b>
4.1 はじめに	86
4.2 反応性ガス中における Si ナノ微粒子の動的挙動	86
4.3 水素化 Si ナノ微粒子	89
4.4 酸化 Si ナノ微粒子	94
4.5 まとめ	96
参考文献	97
<b>第5章 結論</b>	<b>99</b>
謝辞	
業績リスト	